

0004571413

WPI ACC NO: 1988-324013/ 198846

Silicate material for false teeth prodn. - to improve bonding between non-precious metal alloy and plastic or ceramic coating

Patent Assignee: GEHRE G (GEHR-I); VEB KOMB MED LABORTECH LEIPZIG (MEDZ)

Inventor: GEHRE G; KORF R; LORENZ R; MARKULA K

Patent Family (3 patents, 3 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
DD 258321	A	19880720	DD 288131	A	19860321	198846 B
CS 198700869	A	19890512			198928	E
HU 51127	T	19900430			199023	E

Priority Applications (no., kind, date): DD 288131 A 19860321

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing	Notes
DD 258321	A	DE	6	1		

Alerting Abstract DD A

A silicate material, consisting of a fluid glass matrix and crystalline components, which can be fired on a non-precious metal alloy dental prosthesis component and silanised for prodn. of firmly seating removable false teeth with a plastics or ceramics covering, has the compsn. (by wt.) 37.0-39.0% SiO₂, 18.0-21.1% Al₂O₃, 16.0-16.5% TiO₂, 0.5-0.6 CaO, 7.1-8.0% K₂O, 10.5-11.5% Na₂O, 5.6-6.5% ZrO₂, 1.4-1.7% B₂O₃ and 0.02-0.03% Mn₂O₃.

The material is formed from (i) a pulverised glass matrix consisting of (by wt.) 47.8-48.5% SiO₂, 10.3-10.9% Al₂O₃, 7.5-8.2% TiO₂, 0.5-0.7% CaO, 9.0-10.3% K₂O, 13.0-14.5% Na₂O, 7.1-7.8% ZrO₂ and 1.8-2.1% B₂O₃, with a particle size range of 2-40 microns; (ii) an opacifier component of 10-14 wt.% TiO₂; and (iii) Al₂O₃ surface conditioned with Mn₂O₃, having a particle size range of below 10 microns and contg. 10-13wt.% Al₂O₃ and 0.02-0.03wt.% Mn₂O₃.

ADVANTAGE - The material provides improved binding between a non-precious metal alloy dental prosthesis component and a plastics or ceramics coating without expensive pretreatments. It can be fired onto the prosthesis component under atmospheric conditions in a conventional muffle furnace.



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP A 61 K / 288 131 1	(22)	21.03.86	(45)	20.07.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Kombinat Medizin- und Labortechnik Leipzig, Franz-Flemming-Straße 43/45, Leipzig, 7035, DD
(72)	Lorenz, Renate; Korf, Rainer, Dipl.-Ing.-Ök.; Gehre, Gerhard, Dr. med. Dr. med. dent.; Markula, Klaus, Dr. med. dent., DD

(54)	Silikatische Masse zur Herstellung von Zahnersatz
------	---

(57) Die Erfindung betrifft eine silikatische Masse, die auf ein Dentalprothesenteil aus einer Nichtedelmetalllegierung aufbrennbar ist nach ihrer Silanisierung zur Herstellung von festsitzendem und herausnehmbaren Zahnersatz mit einer keramischen oder Kunststoffverblendung versehen werden kann. Ziel und Aufgabe sind, eine silikatische Masse mit hohen Opakereigenschaften zu entwickeln, die einen verbesserten Verbund Nichtedelmetalllegierung-Kunststoff gewährleistet und unter atmosphärischen Bedingungen in einem Labormuffelofen aufbrennbar ist. Es wird die oxidische Zusammensetzung der Masse angegeben, die aus einer pulverisierten Glasmatrix mit einem Korngrößenbereich von 2–40 µm, aus einer Opakerkomponente aus 10–14 Gew.-% TiO₂ und aus mit Mn₂O₃ oberflächenkonditionierten Al₂O₃ mit einem Korngrößenbereich von < 10 µm und einem Anteil von 10–13 Gew.-% Al₂O₃ und 0,02 - 0,03 Gew.-% Mn₂O₃ besteht.

Patentanspruch:

1. Silikatische Masse, bestehend aus einer leichtfließenden Glasmatrix und kristallinen Bestandteilen, die auf ein Dentalprothesenteil aus einer Nichtedelmetalllegierung aufbrennbar und silanisierbar ist, zur Herstellung von festsitzendem, bedingt abnehmbaren und herausnehmbaren Zahnersatz mit einer Kunststoff- oder Keramik-Verblendung, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie folgende Zusammensetzung aufweist:

SiO ₂	37,0–39,0 Gew.-%
Al ₂ O ₃	18,0–21,1 Gew.-%
TiO ₂	16,0–16,5 Gew.-%
CaO	0,5–0,6 Gew.-%
K ₂ O	7,1–8,0 Gew.-%
Na ₂ O	10,5–11,5 Gew.-%
ZrO ₂	5,6–6,5 Gew.-%
B ₂ O ₃	1,4–1,7 Gew.-%
Mn ₂ O ₃	0,02–0,03 Gew.-%

und gebildet wird aus der pulverisierten Glasmatrix, die aus

SiO ₂	47,8–48,5 Gew.-%
Al ₂ O ₃	10,3–10,9 Gew.-%
TiO ₂	7,5–8,2 Gew.-%
CaO	0,5–0,7 Gew.-%
K ₂ O	9,0–10,3 Gew.-%
Na ₂ O	13,0–14,5 Gew.-%
ZrO ₂	7,1–7,8 Gew.-%
B ₂ O ₃	1,8–2,1 Gew.-%

besteht und einen Korngrößenbereich von 2–40 µm aufweist, aus einer Opakerkomponente aus 10–14 Gew.-% TiO₂ und aus mit Mangan-III-Oxid oberflächenkonditioniertem Al₂O₃ mit einem Korngrößenbereich von < 10 µm und einem Anteil von 10–13 Gew.-% Al₂O₃ und 0,02–0,03 Gew.-% Mn₂O₃.

2. Silikatische Masse nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Glasmatrix aus

SiO ₂	48,0–48,2 Gew.-%
Al ₂ O ₃	10,5–10,7 Gew.-%
TiO ₂	7,6–7,9 Gew.-%
CaO	0,6–0,7 Gew.-%
K ₂ O	9,2–9,5 Gew.-%
Na ₂ O	13,0–14,0 Gew.-%
ZrO ₂	7,2–7,5 Gew.-%
B ₂ O ₃	1,8–2,0 Gew.-%

besteht.

3. Silikatische Masse nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie

10–11 Gew.-% TiO₂
10–10,5 Gew.-% Al₂O₃ und
0,02–0,03 Gew.-% Mn₂O₃

enthält.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine silikatische Masse, die auf eine in der stomatologischen Prothetik als Metallgerüst angewandte Nichtedelmetalllegierung aufbrennbar ist und nach ihrer Silanisierung einen Verbund mit Dentalkunststoffen zur Herstellung von festsitzendem, bedingt abnehmbaren und herausnehmbaren Zahnersatz ermöglicht.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die klinische Bewährung von prothetischen Therapiemitteln mit Mehrstoffaufbau wird wesentlich von der Verbundfestigkeit der Werkstoffe bestimmt. Dabei ist die Auswahl des Verblendwerkstoffes (Keramik- oder Kunststoffverblendung) auf die Langzeitbeständigkeit von ebensolcher Bedeutung wie der Verbund zum metallischen Kronen- und Brückengerüst. Es ist unumstritten, daß keramische Verblendmaterialien im Mundmilieu resistenter als Plaste sind und sich industriell vorgefertigte Plastfazetten günstiger als individuell im zahntechnischen Laboratorium polymerisierte Kunststoffe verhalten. Die individuell angefertigte Metallkeramik schafft alle Voraussetzungen für die dauerhafte Verbundfestigkeit bei Realisierung hoher ästhetischer Ansprüche. Den werstoffkundlichen Vorzügen der Metallkeramik stehen die materiell-technischen Anforderungen sowie die personellen Voraussetzungen einer breiten Anwendung in den zahntechnischen Labors entgegen. Die Anwendung von industriell vorgefertigten Keramik- oder Plastfazetten rückt das Problem des dauerhaften Verbundes des Metallgerüsts mit der Fazette in den Vordergrund. Raumbeanspruchende mechanische Retentionen (Perlen, Drahtretentionen) haben sich im Mundmilieu wegen ihrer Spaltbildung mit den bekannten negativen Auswirkungen (bakterielle Besiedlung, Verfärbung, verminderte Haftfestigkeit) nicht bewährt.

Nach dem DD-Patent 160955 ist ein Verfahren bekannt, daß eine stabile Verbindung zwischen einer mit einem silangekoppelten Plasthaftteil versehenen keramischen Verblendschale und einem silanisierten metallischen Grundgerüst für festsitzenden Zahnersatz durch Auftragen eines dünnflüssigen Dentalkunststoffes schafft. Durch dieses Verfahren wird der spaltlose Verbund des Systems gewährleistet, jedoch haftet ihm der Mangel an, daß die dünne Schicht des Prothesenkunststoffes ungenügende Opakereigenschaften aufweist. Das durchscheinende Metallgerüst beeinflusst die ästhetische Wirkung der prothetischen Konstruktion negativ.

Ein Bindemittel zum Verbinden von Dentalporzellan mit einem Metallkern aus einer Nichtedelmetalllegierung zum Anfertigen von Zahnersatz wird in der DE-OS 2626092 beschrieben. Die haftungsbildende Komponente wird aus Aluminiumpulver im Gemisch mit Glaspulver gebildet, das in einem Temperaturbereich von ca. 950 bis 1010°C schmilzt. Die Trägerkomponente ist ein Silikonöl und enthält eine flüssige siliciumorganische Verbindung, die in einem Temperaturbereich von 650–1050°C eine reduzierende Atmosphäre erzeugt. Das Glaspulver besteht aus 47–74 Gew.-% Siliciumdioxid, 1–16 Gew.-% Aluminiumoxid, 3–17 Gew.-% Natriumoxid, 0,6–6 Gew.-% Kalziumoxid und 0,4–4% Magnesiumoxid und kann mindestens eines der folgenden Oxide enthalten: 0–12 Gew.-% Kaliumoxid, 0–25 Gew.-% Zinn-dioxid, 0–5 Gew.-% Lithiumoxid, 0–2 Gew.-% Boroxid und 0–2 Gew.-% Bariumoxid. Das Verhältnis Aluminiumpulver zu Glaspulver beträgt etwa 2,3:1 bis 1:1,5. Auf die aufgebrannte Bindemittelschicht werden unter Verwendung herkömmlicher dentaler Massen die weiteren Schichten aufgebrannt. Diesem Verfahren haftet der Nachteil an, daß zur zahntechnischen Ausführung ein Labor-Vakuumbrennofen notwendig und der individuelle Arbeitszeitaufwand sehr hoch ist.

Nach dem DD-Patent 232429 wird eine Vorrichtung beschrieben, mit deren Hilfe ein metallisches Dentalprothesenteil mit einer Siliziumoxid-haltigen Haftvermittlerschicht versehen werden kann, auf die eine silanhaltige Schicht und darauf ein Dentalkunststoff aufgebracht wird. Die siliziumoxidhaltige Haftvermittlerschicht weist einen Kohlenstoffgehalt von 5 bis 40 Gew.-% auf. Sie wird vermittels eines Flammhydrolysebrenners, der die Siliziumoxidquelle bildet und einen Anschlußstutzen zur dosierten Zufuhr einer in gasförmigen Aggregatzustand befindlichen oxidierbaren Siliziumverbindung aufweist, auf das zu beschichtende Dentalprothesenteil aufgebracht. Die als Silicoater-Verfahren publizierte Arbeitstechnik hat den Nachteil, daß sie an das Vorhandensein des eigens für die Silicoater-Technik entwickelten Gerätes gebunden ist und einen hohen apparativen Aufwand erfordert.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine aufbrennbare silikatische Masse zu entwickeln, die einen verbesserten Verbund zwischen einem Dentalprothesenteil aus einer Nichtedelmetalllegierung und einer Kunststoff- oder Keramik-Verblendung ohne besonders aufwendige Vorbehandlungen, Retentionen und hohen apparativen und Arbeitszeitaufwand gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine silikatische Masse mit hohen Opakereigenschaften, bestehend aus einer leichtfließenden Glasmatrix und kristallinen Bestandteilen, anzugeben, die unter atmosphärischen Bedingungen in einem herkömmlichen Labormuffelofen auf ein Dentalprothesenteil aus einer Nichtedelmetalllegierung aufbrennbar ist und nach bekannten Silanisierungsverfahren einen spaltlosen Verbund zu einem Dentalkunststoff gewährleistet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die silikatische Masse folgende oxidische Zusammensetzung aufweist:

SiO ₂	37,0–39,0 Gew.-%
Al ₂ O ₃	18,0–21,1 Gew.-%
TiO ₂	16,0–16,5 Gew.-%
CaO	0,5–0,6 Gew.-%
K ₂ O	7,1–8,0 Gew.-%
Na ₂ O	10,5–11,5 Gew.-%
ZrO ₂	5,6–6,5 Gew.-%
B ₂ O ₃	1,4–1,7 Gew.-%
Mn ₂ O ₃	0,02–0,03 Gew.-%

und gebildet wird aus einer pulverisierten Glasmatrix, die aus

SiO ₂	47,8–48,5 Gew.-%
Al ₂ O ₃	10,3–10,9 Gew.-%
TiO ₂	7,5–8,2 Gew.-%
CaO	0,5–0,7 Gew.-%
K ₂ O	9,0–10,3 Gew.-%
Na ₂ O	13,0–14,5 Gew.-%
ZrO ₂	7,1–7,8 Gew.-%
B ₂ O ₃	1,8–2,1 Gew.-%

besteht und einen Korngrößenbereich von 2–40 µm aufweist, aus einer Opakerkomponente aus 10–14 Gew.-% TiO₂ und aus mit Mangan-III-Oxid oberflächenkonditioniertem Al₂O₃ mit einem Korngrößenbereich von < 10 µm und einem Anteil von 10–13 Gew.-% Al₂O₃ und 0,02–0,03 Mn₂O₃. Eine bevorzugte Ausführungsform ist Gegenstand der Unteransprüche. Diese silikatische Masse mit ihrer erfindungsgemäßen oxidischen Zusammensetzung erlaubt einen Aufbrennvorgang unter atmosphärischen Bedingungen in einem Temperaturbereich T = 800–850 °C und einer Zeitdauer t = 5 min. Der lineare Ausdehnungskoeffizient der silikatischen Zwischenschicht beträgt $\alpha_{20-600^\circ\text{C}} = 11,67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ist an den Ausdehnungskoeffizienten des Metallsubstrates angepaßt. Durch die Glasmatrix ist eine innige und vollständige Benetzung der gesamten zu beschichtenden Oberfläche des Dentalprothesenteiles als Voraussetzung für die chemische Reaktion in der Grenzschicht Nichtedelmetall-Substrat/silikatische Zwischenschicht gegeben. Nach Silanisierung der aufgebrannten Zwischenschicht, die eine Biegefestigkeit $\delta_{\text{B.B.}} = 52,67 \text{ Nmm}^{-2}$ aufweist, ist ein dauerhaft fester Verbund des beschichteten Dentalprothesenteils mit Dentalkunststoff gewährleistet. Optimale Verbundwerte werden erreicht durch eine Oberflächenrauigkeit, entstanden durch das zugesetzte mit Mn₂O₃ oberflächenkonditionierte kristalline Aluminiumoxid, die zu einer Vergrößerung der Haftfläche und zur Optimierung der Silanisierungsbedingungen führt. Die Rauhtiefe beträgt $R_t = 0,049 \text{ mm}$, die mittlere Rauigkeit $R_a = 4,590 \text{ µm}$. Die Eigenfarbe des dentalen Gußstückes wird insbesondere durch die kristalline und die Opakerkomponente abgedeckt und dadurch ein ästhetisch einwandfreies Aussehen des bebrannten Dentalprothesenteils erzielt. Die kristalline Masse enthält keine toxischen Bestandteile und zeigt im aufgebrannten Zustand Biokompatibilität.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines Ausführungsbeispieles näher erläutert werden. In der zugehörigen Zeichnung ist festsitzender Zahnersatz (Krone oder Brücke) dargestellt, bestehend aus einem metallischen Grundkörper 1 aus einer Nichtedelmetalllegierung aus Nickelchrom oder Kobalt-Chrom-Molybdän, an dem eine zahnfarbene Verblendung 2 aus Kunststoff (A) oder Keramik (B) dauerhaft und fugenlos befestigt ist.

Auf den metallischen Grundkörper 1 wird nach dessen Oberflächenkonditionierung mittels Sandstrahlen und nachfolgender Reinigung in kochender 10%iger Schwefelsäure eine silikatische Zwischenschicht 3 mit einer Stärke von ca. 1/10 mm aufgebracht, die in einem Labormuffelofen unter atmosphärischen Bedingungen bei einer Temperatur T = 850 °C und einer Zeitdauer t = 5 min aufgebrannt wird. Die für diese Zwischenschicht 3 zu verwendende silikatische Masse besteht aus einer pulverisierten Glasmatrix aus

SiO ₂	48,0–48,2 Gew.-%
Al ₂ O ₃	10,5–10,7 Gew.-%
TiO ₂	7,6–7,9 Gew.-%
CaO	0,6–0,7 Gew.-%
K ₂ O	9,2–9,5 Gew.-%
Na ₂ O	13,0–14,0 Gew.-%
ZrO ₂	7,2–7,5 Gew.-%
B ₂ O ₃	1,8–2,0 Gew.-%

die einen Korngrößenbereich von 2–40 µm aufweist, weiterhin aus einer Opakerkomponente aus 10–11 Gew.-% TiO₂ und aus einer kristallinen Komponente aus mit Mn₂O₃ oberflächenkonditioniertem Al₂O₃, deren Anteil 10–13 Gew.-% Al₂O₃ und 0,02–0,03 Gew.-% Mn₂O₃ mit einem Korngrößenbereich von < 10 µm beträgt. Auf die silikatische Zwischenschicht 3 wird eine Silanschicht 4 aufgebracht. Dazu wird ein Methacrylsilan im Verhältnis 1:99 mit einer 0,2%igen Essigsäure aktiviert. In diese Silanlösung wird der mit der silikatischen Zwischenschicht 3 versehene metallische Grundkörper 1 zweimal für 5 min eingelegt. Die Trocknung erfolgt jeweils für 10 min bei einer Temperatur T = 110 °C in einem Wärmeschränk. Anschließend wird die Verblendung 2 aus einem auto-, licht- oder heißpolymerisierenden Kunststoff (A) direkt aufgetragen und ein fester Verbund erzielt.

Bei Verwendung einer Verblendung 2 aus Keramik (B) wird diese ebenfalls wie oben beschrieben silanisiert, so daß der metallische Grundkörper 1 und die Verblendung 2 (B) eine Silanschicht 3 aufweisen. Auf den silanisierten Grundkörper 1 wird eine dünne Schicht aus einem Auto- oder Heißpolymerisat 5 aufgetragen, auf die die silanierte Verblendung 2 aus Keramik (B) aufgedrückt wird. Dadurch entsteht eine feste, molekulare und spaltlose Verbindung zwischen dem metallischen Grundkörper 1 und der Verblendung 2 aus Keramik (B), die im Mundmilieu beständig ist.

Für den Verbund Nichteismetall-Grundkörper 1-aufgebrannte und silanierte Zwischenschicht 3-Verblendung 2 wurde eine Druck-Scher-Festigkeit von 3440 Ncm^{-2} ermittelt, die auch nach Wasserlagerung, die Mundhöhlenbedingungen simulierend, nur einen geringen Abfall zeigt.

Analog der vorbeschriebenen Herstellung von festsitzendem Zahnersatz können auch herausnehmbare gegossene Metallprothesen hergestellt werden. Im Verbindungsbereich zwischen metallischem Grundgerüst und Prothesenbasiskunststoff wird die silikatische Zwischenschicht aufgetragen.

